

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of
Masashi Ohata, et al.

Serial No.: To Be Assigned

Art Unit: To Be Assigned

Filed: Concurrently Herewith

Examiner: To Be Assigned

For: Solid Electrolyte And Capacitor Element Using The Same

TRANSMITTAL

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 CFR 1.55 and the requirements of 35 U.S.C. 119, attached hereto is a certified copy of the priority application, Japanese Patent Application No. 2002-367024 filed December 18, 2002.

It is respectfully requested that applicant be granted the benefit of the filing date of the foreign application and that receipt of this priority document be acknowledged in due course.

Respectfully submitted,

Donald E. Townsend, Jr.

Donald E. Townsend, Jr.
Reg. No. 43,198

Date: December 12, 2003

TOWNSEND & BANTA
Suite 900, South Building
601 Pennsylvania Avenue
Washington, D.C. 20004
(202) 220-3124

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 8 日
Date of Application:

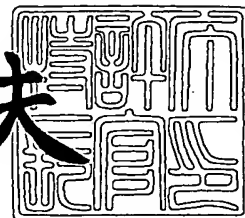
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 7 0 2 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 6 7 0 2 4]

出 願 人 日 本 ペ イ ン ト 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 8 2 9 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 02-00234

【提出日】 平成14年12月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/04

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 大畑 雅史

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 松村 晃

【特許出願人】

 【識別番号】 000230054

 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

 【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095382

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086597

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026402

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質及びそれを用いた蓄電素子

【特許請求の範囲】

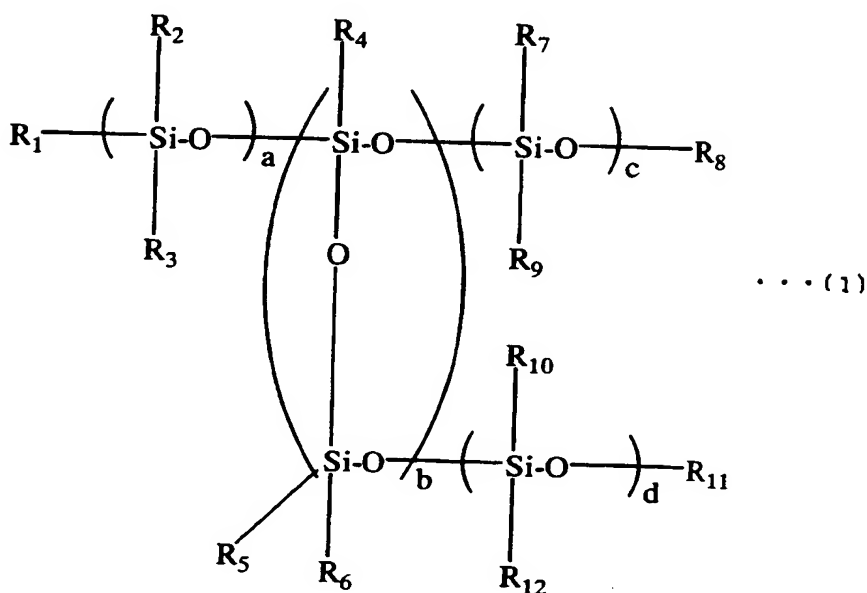
【請求項 1】 ケイ素化合物に金属塩化合物を含有させた薄膜を焼成してなることを特徴とする固体電解質。

【請求項 2】 前記金属塩化合物がリチウム塩化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質。

【請求項 3】 前記薄膜にケイ素化合物として、有機溶剤に可溶なポリシラン、及びシリコン化合物の少なくとも一方が含まれていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の固体電解質。

【請求項 4】 前記シリコン化合物が、以下の一般式 (1) で表わされる構造を有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の固体電解質。

【化 1】



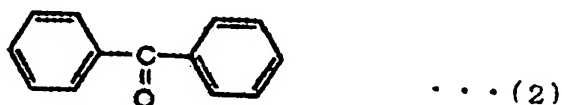
(式中、 R_1 から R_{12} は、炭素数 1 ～ 10 のハロゲンまたはグリシジルオキシ基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基からなる群から選択される基であり、同一でも異なってもよい。 a 、 b 、 c 、および d は 0 を含む整数であり、 $a + b + c$

+ d ≥ 1 を満たすものである。)

【請求項 5】 前記薄膜に、過酸化物及びベンゾフェノン誘導体の少なくとも一方がさらに含まれていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の固体電解質。

【請求項 6】 前記ベンゾフェノン誘導体が、以下の式 (2) で示されるベンゾフェノン骨格を有することを特徴する請求項 5 に記載の固体電解質。

【化 2】



【請求項 7】 前記過酸化物が、分子構造中に少なくとも 1 つの以上の $-C(=O)-O-O-$ で表わされる結合を有することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の固体電解質。

【請求項 8】 400℃以上の温度で焼成されたことを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の固体電解質。

【請求項 9】 一对の電極間に、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の固体電解質が挟持された構造を有することを特徴とする蓄電素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、全固体型蓄電素子などに用いることができる固体電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

Si-Si 結合を骨格とするポリシランのようなケイ素化合物は、その光分解性を利用してフォトレジストやカラーフィルタに用いられている。例えば、特定の構造のポリシランと特定の構造の環状シラン化合物を含有してなる感光性樹脂組成物からなる薄膜を選択的に露光することにより、露光部分に着色パターンの潜像を形成する工程、並びに着色パターンの潜像が形成された露光部分を、染料

または顔料を含む着色液で着色する工程を含むカラーフィルタの製造方法が提案されている（特許文献1）。また、ポリシランを拡散板付き光反射板として使用することが提案されている（特許文献2）。

【0003】**【特許文献1】**

特開 2001-281436 号公報

【特許文献2】

特開 2001-281421 号公報

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

一方、電池やキャパシタなどの蓄電素子においては、ポリエチレンオキシドなどの極性高分子に、例えば硫酸リチウムや過塩素酸リチウムなどのアルカリ金属塩を分散させた固体電解質を用い、蓄電素子を全固体化することが検討されている。

【0005】

本発明の目的は、新規な固体電解質及びそれを用いた蓄電素子を提供することにある。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明の固体電解質は、ケイ素化合物に金属塩化合物を含有させた薄膜を焼成してなることを特徴としている。

【0007】

本発明におけるケイ素化合物としては、有機溶剤に可溶なポリシラン、及びシリコン化合物の少なくとも一方を含むものが挙げられる。好ましくは、ポリシランとシリコン化合物の両方を含むものが挙げられる。

【0008】

以下、ポリシラン及びシリコン化合物について説明する。

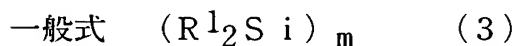
<ポリシラン>

本発明で用いられるポリシランとしては、Si-Si 結合を有する直鎖状、環

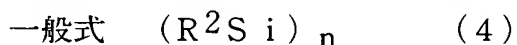
状、分岐状のシラン化合物であれば特に限定されない。また、一般にポリシリンと呼ばれる化合物もこの中に含まれる。

【0009】

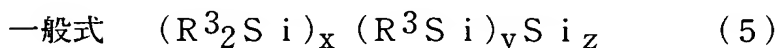
ここで、ポリシランとは、化学構造において主となる骨格構造が、



(式中、 R^1 は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシル基、水酸基、水酸基含有フェニル基、アミノ基またはシリル基を表す。 m は、2～10000である。)で示される直鎖状ポリシランおよび環状ポリシラン、主となる骨格構造が、



(式中、 R^2 は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシル基、水酸基、水酸基含有フェニル基、アミノ基またはシリル基を表す。 n は、4～10000である。)で示されるシリコンネットワークポリマー、ならびに主となる骨格構造が、



(式中、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシル基、水酸基、水酸基含有フェニル基、アミノ基またはシリル基を表す。 R^3 は、全てが同一でも或いは2つ以上が異なってもよい。 x 、 y および z の和は、5～10000である。)で示されるシリコンネットワークポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマーである。

【0010】

上記一般式(3)、(4)、(5)で示されるポリシランにおいて、アルキル基、アリールアルキル基のアルキル部分およびアルコキシル基のアルキル部分としては、直鎖状、環状または分岐状の炭素数1～14、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6の脂肪族炭化水素基が挙げられる。アルケニル基としては、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する1価の直鎖状、環状または分岐状の炭素数1～14、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6の脂肪族炭化水素基が挙げられる。アリール基およびアリールアルキル基のアリール部分としては、少なくとも1つの置換基を有していてもよい芳香

族炭化水素が挙げられ、好ましくは少なくとも1つの置換基を有していてもよいフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アリール基およびアリールアルキル基のアリール部分の置換基は、特に制限されないが、アルキル基、アルコキシ基、水酸基およびアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0011】

本発明に用いるポリシランは、Si原子に直接結合した水酸基（シラノール基）を少なくとも1つ有しても良い。本発明に用いるポリシランは、1分子当たり、Si原子に直接結合した水酸基を平均1以上有しても良い。このような水酸基の含有割合は、Si1原子当たり、通常平均0.01～3程度であり、好ましくは平均0.1～2.5程度、より好ましくは平均0.2～2程度、特に好ましくは平均0.3～1.5程度である。

【0012】

また、ポリシランに水酸基を導入する方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、ハロシラン類を脱ハロゲン縮重合させる方法などにおいて、縮重合反応終了時に水を添加することにより容易に行うことができる。

【0013】

また、ポリシランとしては、ネットワーク構造を有するシリコンネットワークポリマーが好ましく用いられる。

また、ポリシリンとしては、特開2001-48987号公報に挙げられたネットワーク状ポリシランを用いることができる。すなわち、トリハロシランを非プロトン性溶媒中でLi塩及び金属ハロゲン化物の共存下にMgまたはMg合金を作用させることにより形成したネットワーク状ポリシランを用いることができる。

【0014】

本発明において使用するポリシランとしては、重量平均分子量が1000以上のものが好ましい。重量平均分子量が1000未満であると、耐薬品性や耐熱性などの膜特性が不十分な場合がある。さらに好ましい重量平均分子量としては、1000～10000であり、さらに好ましくは1000～20000である。

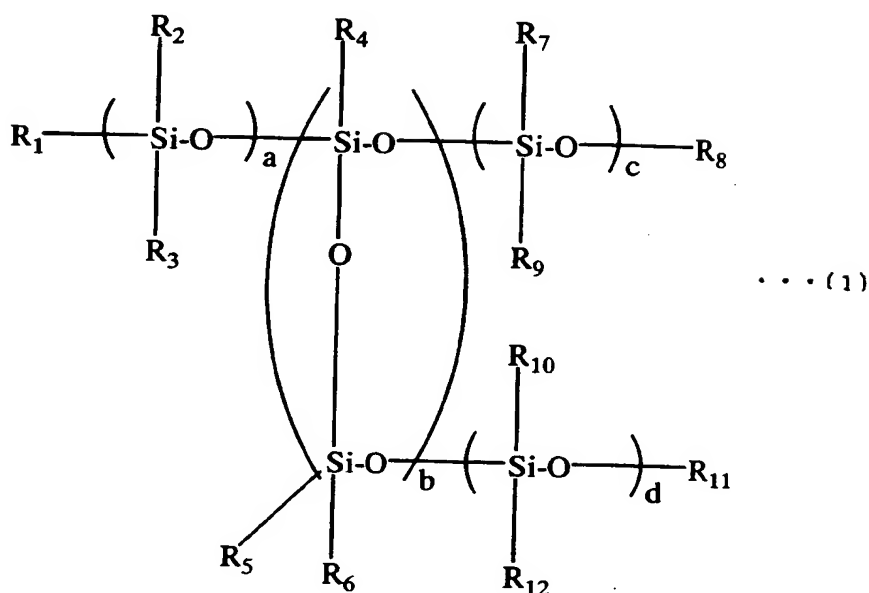
【0015】

<シリコン化合物>

本発明で使用するシリコン化合物としては、

【0016】

【化3】



【0017】

(式中、 R_1 から R_{12} は、炭素数1～10のハロゲンまたはグリシジルオキシ基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、炭素数1～8のアルコキシ基からなる群から選択される基であり、同一でも異なってもよい。 a 、 b 、 c および d は0を含む整数であり、 $a + b + c + d \geq 1$ を満たすものである。)で示されるものが挙げられる。

【0018】

このシリコン化合物が有する、脂肪族炭化水素基の具体例として、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、トリフルオロプロピル基、グリシジルオキシプロピル基などの鎖状のもの、およびシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基のような脂環式のものなどが挙げられる。また、芳香族炭化水素基の具体例として、フェニル基、 p -トリル基、ビフェニル基などが挙げられる。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、フ

エノキシ基、オクチルオキシ基、*tert*-ブトキシ基などが挙げられる。

【0019】

上記の $R_1 \sim R_{12}$ の種類および a 、 b 、 c 、 d の値は特に重要ではなく、ポリシランおよび有機溶媒と相溶し、膜が透明なものであれば特に限定されない。相溶性を考慮した場合には、使用するポリシランが有する炭化水素基と同じ基を有していることが好ましい。例えば、ポリシランとして、フェニルメチル系のものを使用する場合には、同じフェニルメチル系またはジフェニル系のシリコン化合物を使用することが好ましい。また、 $R_1 \sim R_{12}$ のうち、少なくとも2つが炭素数1～8のアルコキシ基であるような、1分子中にアルコキシ基を2つ以上有するシリコン化合物は、架橋剤として利用可能である。そのようなものとしては、アルコキシ基を15～35重量%含んだメチルフェニルメトキシシリコンやフェニルメトキシシリコンなどを挙げるができる。

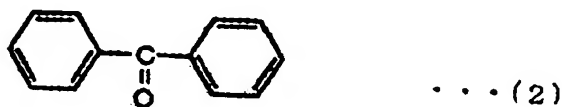
【0020】

ケイ素化合物中のポリシランとシリコン化合物の割合は、ポリシラン：シリコン化合物の重量比で、1：99～99：1であることが好ましい。

ケイ素化合物中には、過酸化物またはベンゾフェノン誘導体の少なくともいずれか一方がさらに含まれていてもよい。ベンゾフェノン誘導体としては、以下の式(2)に示されるベンゾフェノン骨格を有するものが好ましく用いられる。また、過酸化物としては、分子構造中に少なくとも1つ以上の $-C(=O)-O-O-$ で表わされる結合を有するものが好ましく用いられる。

【0021】

【化4】



【0022】

ケイ素化合物中の過酸化物の含有量は、1～49重量%であることが好ましい。また、ベンゾフェノン誘導体の含有量は、1～49重量%であることが好ましい。なお、いずれも、焼成前の薄膜中の含有量である。

【0023】

＜金属塩化合物＞

本発明のケイ素化合物薄膜には、さらに金属塩化合物が含有されている。金属化合物の含有量としては、焼成前の薄膜中において0.1～49重量%であることが好ましい。金属塩化合物の含有量がこれよりも少ないと、導電性が低くなり、十分な電解質としての特性が得られない場合がある。また、金属塩化合物の含有量が多くなり過ぎると、薄膜の形態を保つことができず、固体電解質として用いることができない場合がある。

【0024】

金属塩化合物としては、リチウム塩化合物、ナトリウム塩化合物、銀塩化合物、カリウム塩化合物などが挙げられる。

リチウム塩の具体例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiSCN 、 LiI 、 LiNO_3 、 LiCl 、 LiBr などが挙げられる。

【0025】

本発明のケイ素化合物薄膜は、上記のポリシラン及び／またはシリコン化合物、必要に応じてベンゾフェノン誘導体及び／または過酸化物を有機溶剤に溶解し、さらに上記の金属塩化合物を溶解した溶液を塗布した後乾燥させることにより、形成することができる。ケイ素化合物薄膜を形成した後、所定の温度で焼成する。焼成温度としては、400℃以上であることが好ましい。また、焼成温度の上限値は、1500℃以下であることが好ましい。焼成時間としては、30秒～48時間が好ましい。

【0026】

また、上記の焼成の前に、予めプリベークを行ってもよい。プリベークの温度としては、50～399℃程度が好ましい。プリベークの時間としては、10秒～48時間が好ましい。

【0027】

本発明の蓄電素子は、一对の電極間に、上記本発明の固体電解質が挟持された構造を有することを特徴としている。電極としては、金属、金属酸化物、または

導電性有機化合物などを用いることができ、これらは2種以上の材料を複合した材料であってもよい。

【0028】

電極に用いることのできる金属としては、リチウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、イットリウム、イリジウム、インジウム、カドミウム、ガドリニウム、ガリウム、金、銀、クロム、ケイ素、ゲルマニウム、コバルト、サマリウム、ジルコニウム、スズ、ストロンチウム、セシウム、セリウム、セレン、タングステン、炭素、タンタル、チタン、鉄、テルル、銅、鉛、ニオブ、ニッケル、白金、バナジウム、パラジウムである。また、これらのうち2種以上の金属の合金でもよい。また金属酸化物については、上記金属または合金の各種酸化物を用いることができる。

【0029】

電極に用いることのできる導電性有機化合物としては、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセン、ポリチアジル、ポリパラフェニレンサルファイド、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)、ポリフルオレン、などの導電性高分子やそれらの誘導体、または芳香族アミン誘導体やその多量体である。これらの導電性有機化合物は、単独あるいはヨウ素などのドーピング剤を混合した状態で用いることができる。

【0030】

上記の電極の作製は、スピコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法などの既知の湿式製膜法や真空蒸着法やスパッタ法などの既知の乾式製膜法を用いて行うことができる。

【0031】

特に、電極材料としては、ケイ素化合物薄膜を焼成する際の熱処理により金属クロムから形成されるクロム化合物が好ましい。

本発明における蓄電素子は、1対の電極間に所定の電圧もしくは電流を印加して充電することができ、充電後、充電機を取り外して、負荷を介して閉回路とすれば電源として作用する。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

<実施例 1>

ポリメチルフェニルシラン 2 重量部、シリコン化合物（GE 東芝シリコン社製、「TSR-165」） 1 重量部、BTB（3, 3', 4, 4'-テトラ-（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン） 0.3 重量部、及び LiBF_4 を暗所にて溶剤であるアニソールに溶解させて、ケイ素化合物溶液を調製した。なお、 LiBF_4 は、ポリメチルフェニルシラン 100 重量部に対し、11 重量部となるように添加した。

【0033】

3 cm 角のガラス基板の一方の面にクロムを膜厚 20 nm となるように蒸着してクロム電極を形成したガラス基板に、得られたケイ素化合物溶液をスピンコート法により塗布し、塗布後、オーブン中で 120℃ 10 分間乾燥した後、ホットプレート上で 200℃ 30 分間プリベークした。

【0034】

次に、オーブン中でケイ素化合物薄膜を 550℃ 30 分間焼成した。焼成後の膜厚は約 0.4 μm であった。

焼成後の薄膜の上にアルミニウムを真空蒸着して、クロム／ケイ素化合物薄膜の焼成体／アルミニウムからなるサンドイッチ型の蓄電素子を作製した。電極面積は、0.15 cm^2 であった。

【0035】

上記蓄電素子について、1 MHz ~ 1 Hz の範囲で、インピーダンスを測定した。なお、室温及び大気下の条件下で測定した。

図 1 (a) は、得られた複素インピーダンスプロットを示す図であり、図 1 (b) は、その拡大図である。

【0036】

図 1 から明らかなように、上記のようにして得られたケイ素化合物薄膜の焼成

体は、典型的な電解質的挙動を示すものであり、固体電解質であることが確認された。

【0 0 3 7】

なお、焼成後の薄膜の抵抗は $470\ \Omega$ であった。なお、 $\sigma = 6 \times 10^{-7}\ \text{S/cm}$ である。

【0 0 3 8】

【発明の効果】

本発明によれば、ケイ素化合物薄膜を用いた新規な固体電解質が得られる。

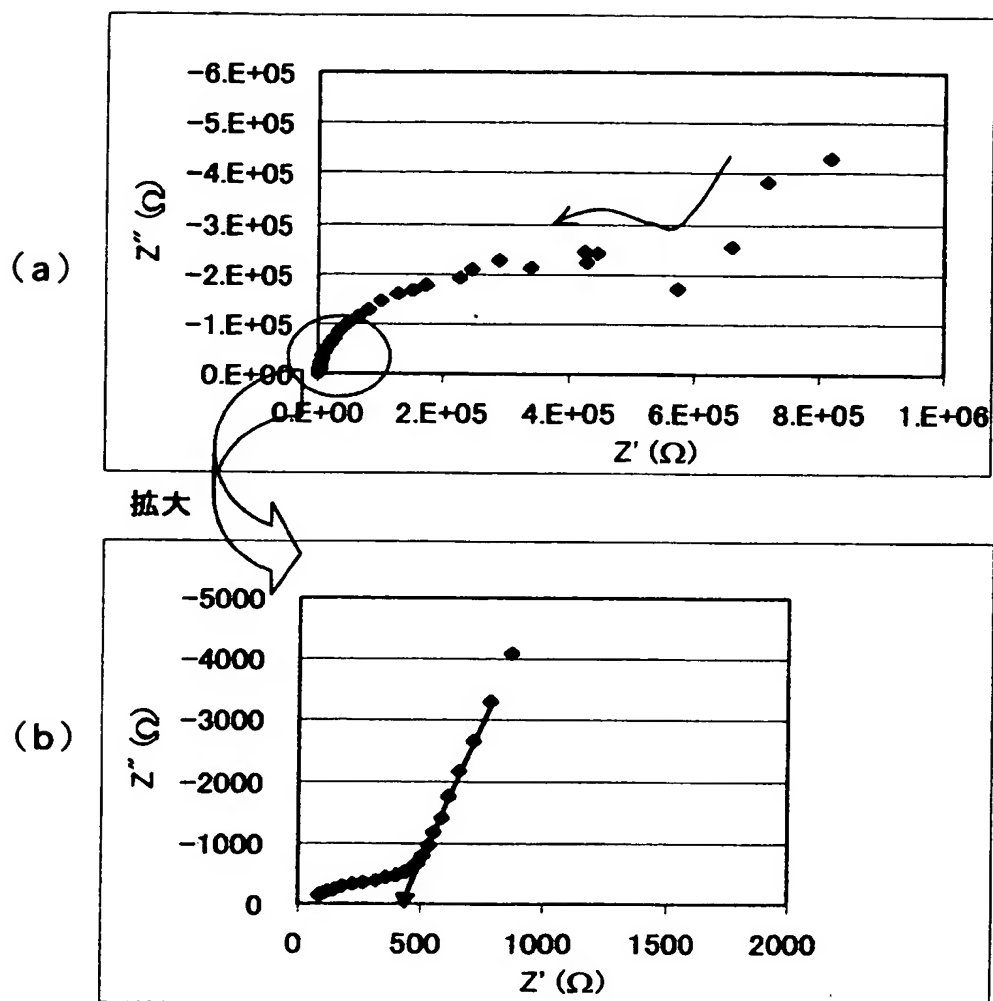
【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) は、実施例で作製した本発明の固体電解質の複素インピーダンスプロットを示す図であり、(b) は、その拡大図である。

【書類名】 図面

【図 1】



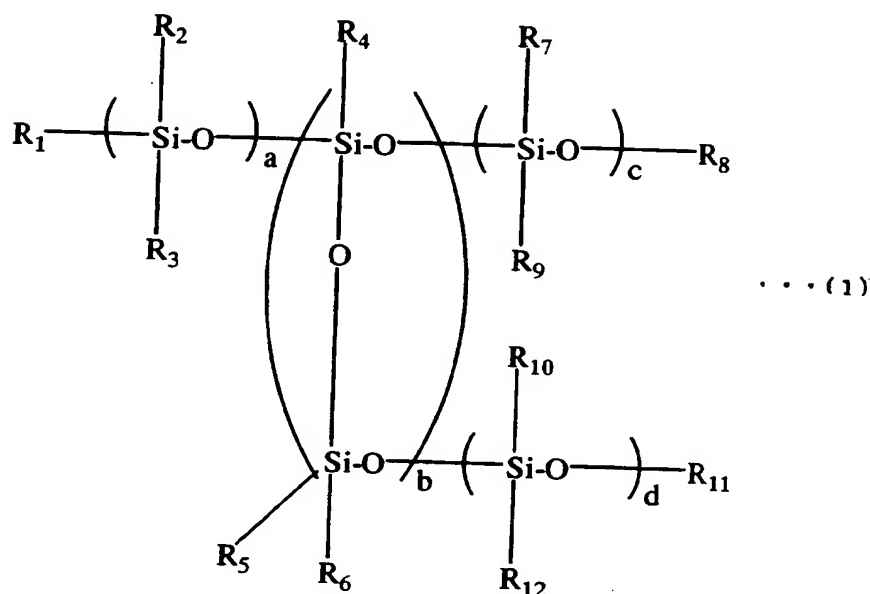
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ケイ素化合物薄膜を用いた新規な固体電解質及びそれを用いた蓄電素子を得る。

【解決手段】 例えば、有機溶剤に可溶なポリシラン、及び以下の一般式（1）で表わされるシリコン化合物の少なくとも一方が含まれた薄膜に、LiBF₄などの金属塩化合物を含有させ、この薄膜を、例えば400℃以上の温度で焼成してなることを特徴としている。

【化1】



（式中、R₁からR₁₂は、炭素数1～10のハロゲンまたはグリシジルオキシ基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、炭素数1～8のアルコキシ基からなる群から選択される基であり、同一でも異なってもよい。a、b、c、およびdは0を含む整数であり、a + b + c + d ≥ 1を満たすものである。）

【選択図】 図1

特願 2002-367024

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000230054]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

氏 名

日本ペイント株式会社